

L5 ANSWER 12 OF 20 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS
 ACCESSION NUMBER: 1999:497038 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 131:120604
 TITLE: Preparation of 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidines for hair dye compositions
 INVENTOR(S): Terranova, Eric; Fadli, Aziz; Lagrange, Alain
 PATENT ASSIGNEE(S): Oreal S. A., Fr.
 SOURCE: Fr. Demande, 41 pp.
 CODEN: FRXXBL
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: French
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
FR 2771631	A1	19990604	FR 1997-15244	19971203
EP 926149	A1	19990630	EP 1998-402823	19981113
R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, SI, LT, LV, FI, RO				
JP 11236323	A2	19990831	JP 1998-343445	19981202
JP 3023098	B2	20000321		
PRIORITY APPLN. INFO.:			FR 1997-15244	19971203

OTHER SOURCE(S): MARPAT 131:120604
 AB 3-Aminopyrazolo(1,5-a)pyrimidines are prep'd. for use
 in hair dye compns. Thus, pyrazolo[1,5-a]
 pyrimidin-3-ylamine-HCl (I) was prep'd. by the reaction of
 malonaldehyde bisdiethylacetal with 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine-HCl
 followed by the redn. of the resulting 3-nitropyrazolo[1,5-a]pyrimidine
 with Zn and NH4Cl in EtOH and further treatment with HCl gas. Thus, a
 hair dye compn. contained I 0.51, 2-methyl-5-aminophenol
 0.37 ans water to 100 g. In addn., this compn. contained ETOH, aq.
 sodium metabisulfite soln., pentasodium diethylenetriaminopentaacetate, 20% NH3
 and water.
 TI Preparation of 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidines for
 hair dye compositions
 AB 3-Aminopyrazolo(1,5-a)pyrimidines are prep'd. for use
 in hair dye compns. Thus, pyrazolo[1,5-a]
 pyrimidin-3-ylamine-HCl (I) was prep'd. by the reaction of
 malonaldehyde bisdiethylacetal with 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine-HCl
 followed by the redn. of the resulting 3-nitropyrazolo[1,5-a]pyrimidine
 with Zn and NH4Cl in EtOH and further treatment with HCl gas. Thus, a
 hair dye compn. contained I 0.51, 2-methyl-5-aminophenol
 0.37 ans water to 100 g. In addn., this compn. contained ETOH, aq.
 sodium metabisulfite soln., pentasodium diethylenetriaminopentaacetate, 20% NH3
 and water.
 ST oxidative hair dye aminopyrazolopyrimidine prepn;
 pyrazolopyrimidine amine oxidative hair dye prepn
 IT Hair preparations
 (dyes, oxidative; prepn. of aminopyrazolopyrimidines for
 hair dye compns.)
 IT Amines, biological studies
 RL: BUU (Biological use, unclassified); BIOL (Biological study); USES
 (Uses)
 (phenylalkyl; prepn. of aminopyrazolopyrimidines for hair

IT **Bromates**
Enzymes, biological studies
RL: BUU (Biological use, unclassified); BIOL (Biological study); USES (Uses)
(prepn. of aminopyrazolopyrimidines for hair dye compns.)

IT 89-25-8 90-15-3, .alpha.-Naphthol 95-55-6, o-Aminophenol 95-88-5
106-50-3, 1,4-Benzenediamine, biological studies 108-45-2,
1,3-Benzenediamine, biological studies 108-46-3, 1,3-Benzenediol,
biological studies 123-30-8, p-Aminophenol 124-43-6 533-31-3,
Sesamol 591-27-5 608-25-3 2380-86-1, 1H-Indol-6-ol 2380-94-1,
1H-Indol-4-ol 2835-95-2, 2-Methyl-5-aminophenol 4344-87-0 4664-16-8
4770-37-0 7556-37-8 7722-84-1, Hydrogen peroxide, biological studies
55302-96-0 70643-19-5 81892-72-0 83763-47-7
RL: BUU (Biological use, unclassified); BIOL (Biological study); USES (Uses)
(prepn. of aminopyrazolopyrimidines for hair dye compns.)

IT 232600-90-7P
RL: BUU (Biological use, unclassified); RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)
(prepn. of aminopyrazolopyrimidines for hair dye compns.)

IT 43024-31-3P 136548-57-7P 136873-47-7P 232600-78-1P 232600-79-2P
232600-80-5P 232600-81-6P 232600-82-7P 232600-83-8P 232600-84-9P
232600-93-0P, **Pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-amine**
232600-94-1P 232600-95-2P 232600-96-3P 232600-97-4P 232600-98-5P
232601-00-2P 232601-01-3P 232601-02-4P 232601-03-5P 232601-04-6P
232601-05-7P 232601-06-8P
RL: BUU (Biological use, unclassified); SPN (Synthetic preparation); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)
(prepn. of aminopyrazolopyrimidines for hair dye compns.)

IT 122-31-6 123-54-6, Acetylacetone, reactions 815-57-6,
3-Methyl-2,4-pentanedione 1118-71-4, 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedione 1522-22-1, 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanedione 5436-21-5, Acetylacetalddehyde dimethyl acetal 28491-52-3 31230-17-8,
3-Amino-5-methylpyrazole 201599-35-1
RL: RCT (Reactant)
(prepn. of aminopyrazolopyrimidines for hair dye compns.)

IT 26911-66-0P 43024-30-2P 55405-64-6P 90559-15-2P 232600-85-0P
232600-86-1P 232600-87-2P 232600-88-3P 232600-89-4P 232600-91-8P
232600-92-9P
RL: RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
(prepn. of aminopyrazolopyrimidines for hair dye compns.)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 771 631

(21) N° d'enregistrement national :

97 15244

(51) Int Cl⁶ : A 61 K 7/13, C 07 D 487/04 // (C 07 D 487/04, 239:20,
231:38)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 03.12.97.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : TERRANOVA ERIC, FADLI AZIZ et
LAGRANGE ALAIN.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.06.99 Bulletin 99/22.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-
A]-PYRIMIDINES, PROCEDE DE TEINTURE, NOUVELLES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-A]-PYRIMIDINES ET
LEUR PROCEDE DE PREPARATION.

(57) L'invention a pour objet de nouvelles compositions
pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques compre-
nant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a] - pyrimidine, le
procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, de
nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines ainsi que
leur procédé de préparation.



**COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES
CONTENANT DES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINES, PROCEDE
DE TEINTURE, NOUVELLES 3-AMINO PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINES
5 ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION**

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture mettant en œuvre 10 cette composition, de nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines ainsi que leur procédé de préparation.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de 15 colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Ces composés ont pour point commun de posséder un groupement amino et un groupement hydroxyle ou deux groupements amino, ce qui leur confère leur caractère de base 20 d'oxydation.

25

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés 30 hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit 5 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

10 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre 15 sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet DE 4 029 324, d'utiliser certaines 2-hydroxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, pouvant être substitués par des radicaux alkyles en C₁-C₄ en position 4, 5 et/ou 6, comme 20 coupleurs pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

Il a été proposé aussi dans la demande de brevet DE 4 133 957, d'utiliser certains dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine appartenant à la famille des tétrahydro pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine comme précurseurs de colorant 25 d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

La demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, une nouvelle famille de 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) définie ci-après, pour partie nouveaux n soi, pouvant 30 convenir pour une utilisation comme base d'oxydation alors que ces composés ne comportent qu'un seul groupement amino, mais en outre permettant

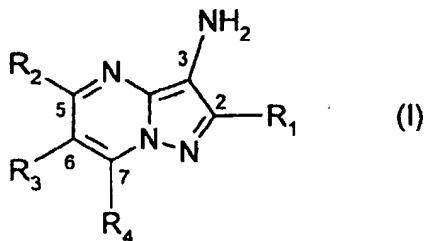
d'obtenir des compositions tinctoriales qui conduisent à des colorations puissantes et qui présentent une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

5

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) suivante à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base :

15



dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, trifluoroalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, aryle, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcooxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, ou di-[hydroxyalkyl(C₁-C₄)]-aminoalkyle en C₁-C₄.
- 25 Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I), utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

5 - la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

- la 7-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

10 - la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

- la 5,7-di-tert-butyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-chloro 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

15 - la 7-méthyl 2-tert-butyl 5-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I), utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions conformes à l'invention, on préfère
20 tout particulièrement :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

25 - la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

- la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

La ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) ci-dessus représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

5

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs 10 en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propyléneglycol, le monométhyléther de propyléneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthyléneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

15

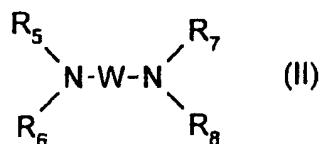
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

20

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à 25 l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide 30 acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₅, R₆, R₇ et R₈, 10 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Selon une forme de réalisation préférée, la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à 15 modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les composés de formule (I).

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino 25 phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, l'α-sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy

indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition.

5 Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus 10 des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols et des bases hétérocycliques 15 différentes des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]pyrimidines de formule (I) utilisées conformément à l'invention.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre 20 d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 25 paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)aminō 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl 30 paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)

paraphénylènediamine, la N-phényle paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl 10 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) téraméthylènediamine, la 20 N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) téraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl) aminométhyl phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec 30 un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

10 Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

15 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates. Les sels d'addition avec une base 20 utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou 25 plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzéniques. -

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture 30 des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères

anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement
5 tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés
10 complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

15 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

25 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant. La composition tinctoriale peut éventuellement contenir des catalyseurs d'oxydation, afin d'accélérer le processus d'oxydation.

Selon une première forme de mise en œuvre du procédé de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.

5 Selon une deuxième forme de mise en œuvre du procédé de l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée
10 simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon cette deuxième forme de mise en œuvre du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un
15 milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

20 L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les
25 persols tels que les perborates et persulfates et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini
30 ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence

entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

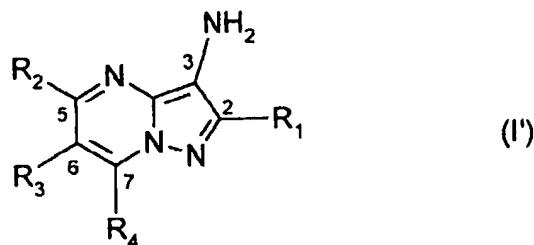
5

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

- 10 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 15 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être 20 équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Certains composés de formule (I), utilisés à titre de base d'oxydation dans le 25 cadre de la présente invention, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

Ces nouvelles 3-amino de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un base répond nt à la formule (I') suivante :



dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène,
- 5 un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, trifluoroalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, aryle, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcooxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, ou di-[hydroxyalkyl(C₁-C₄)]-aminoalkyle en C₁-C₄ ;

10

à l'exception des composés suivants :

- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 15 - la 2-chloro 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-tert-butyl 5-trifluorométhyl 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- et de leurs sels d'addition avec un acide ou une base, qui sont des produits connus dans le domaine pharmaceutique, voir notamment les demandes de brevet EP-A-433 854, EP-A-433 855.

20

Parmi ces nouveaux composés de formule (I'), on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 25 - la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

- la 7-méthoxy -5-m thyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-tert-butyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

5 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

Ces nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I') conformes à l'invention peuvent être préparées selon des méthodes connues et décrites dans la littérature.

10 A titre d'exemple, on peut effectuer une réaction de cyclocondensation entre un dérivé de 3(5)-amino-4-nitro pyrazole et un β -cétoester, une β -dicétone ou un β -cétoaldéhyde pour former la structure pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine. Cette réaction peut s'effectuer en s'inspirant des méthodes décrites dans les
15 références suivantes :

- EP-A-628559 BEIERSDORF-LILLY
- G. Mühlau, R. Hanke, E. Breitmaier, *Synthesis*, 673, 1982..

20 Le dérivé nitré obtenu peut ensuite être réduit pour conduire à un composé de formule (I'), selon des procédés connus (R. Hemmer, W. Lürken, dans Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", vol.E16d, p 815ff.). On préférera utiliser des métaux comme le palladium (Pd), le platine (Pt) ou le nickel (Ni) en présence de donneur d'hydrogène comme le formiate d'ammonium, l'acide formique ou encore le cyclohexène à la place de l'hydrogène (S. Ram, R.E. Ehrenkaufer, *Synthesis*, 91, 1988). On pourra également utiliser des métaux comme le zinc (Zn), l'étain (Sn) ou le fer (Fe) en milieu acide tel que l'acide chlorhydrique aqueux ou l'acide acétique aqueux, éventuellement avec addition
25 d'un solvant organique comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofurane.

Ou bien, on peut effectuer une réaction de cyclocondensation entre un dérivé de 3(5)-amino pyrazole et un β -cétoester, une β -dicétone ou un β -cétoaldéhyde pour former la structure pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine. Cette réaction peut s'effectuer en s'inspirant des méthodes décrites dans les références suivantes:

5

- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 386, 1977.
- K. Nagahara, H. Kawano, S. Sasaoka, C. Ukawa, T. Hirama, A. Takada, J. 10 Heterocyclic Chemistry, 239, 1994.

On peut ensuite procéder à une réaction de nitration de cette structure pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine selon des méthodes bien connues. A titre d'exemple, on pourra se reporter à la référence suivante :

15

- K. Senga, T. Novinson, R.H. Springer, R.P. Rao, D.E. O'Brien, R.K. Robins, H.R. Wilson, J. Med. Chem., 18(3), 312, 1975.

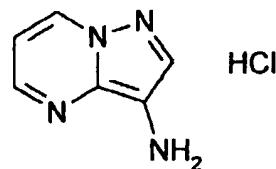
Le dérivé nitré peut ensuite être réduit comme ci-dessus pour conduire au 20 composé de formule (I') correspondant.

Les 3-amino pyrazolo-[1,5]-pyrimidines de formule (I) ou de formule (I') ainsi que leurs sels d'addition telles que définies ci-dessus peuvent également être utilisées comme base d'oxydation dans et pour la préparation de compositions 25 destinées à la photographie ou à l'imagerie chimique.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES DE SYNTHESEEXAMPLE 1 : Synthèse du chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine

5

a) Préparation de la 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

10 Dans un ballon tricol de 500 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 44 g de malonaldéhyde bis-diéthylacétal, 300 cc d'acide acétique et 30 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967). On a porté le milieu au reflux pendant 5 heures,

15 puis évaporé environ 100 cc d'acide acétique. On a filtré le solide et on l'a rincé à l'éther diisopropyle. On a obtenu 27,7 g de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique à 40°C (Rendement = 92,5%)

20 RMN 1H (DMSO d6; 200MHz) : 3,34 (s ; 1H) ; 7,51 (dxd ; J1 = 4,3 Hz et J2 = 6,9 Hz ; 1H) ; 9,04 (dxd ; J1 = 4,3 Hz et J3 = 1,2 Hz ; 1H) ; 9,09 (s ; 1H) ; 9,44 (dxd ; J2 = 6,9 Hz et J3 = 1,2 Hz ; 1H)

b) Préparation du chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

Dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 100 cc d'éthanol, 12 cc d'eau, 3,3 g de chlorure d'ammonium + 10 g de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

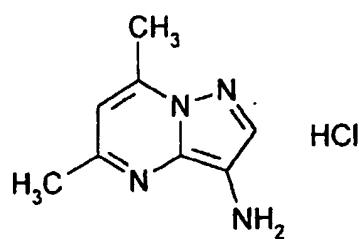
obtenue ci-dessus à l'étape précédente. On a porté le milieu au reflux. On a retiré le chauffage et ajouté 16 g de zinc en poudre par petites portions de façon à maintenir le reflux. Après complète addition, on a chauffé pendant 3 heures au reflux. On a filtré à chaud les sels de zinc. Le filtrat a été refroidi jusqu'à cristallisation. On a filtré le produit cristallisé et on l'a dissout dans 100 cc d'éthanol absolu. Après barbotage d'acide chlorhydrique gazeux à travers la solution éthanolique, on a fait précipiter le chlorhydrate par addition de 1 litre d'éther diisopropylique. On a obtenu 6 g de chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine (solide rouge) après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 57,5%).

RMN ^1H (D_2O ; 200MHz) : 7,18 (ddx ; $J_1 = 4,2$ Hz et $J_2 = 7,1$ Hz; 1H) ; 8,33 (s ; 1H) ; 8,65 (ddx ; $J_1 = 4,2$ Hz et $J_3 = 1,6$ Hz ; 1H) ; 8,90 (ddx ; $J_2 = 7,1$ Hz et $J_3 = 1,6$ Hz ; 1H)

15

EXEMPLE 2 : Synthèse du chlorhydrate de 5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

20



a) Préparation de la 5,7-diméthyl-3-Nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 6 g d'acétylacétone, 80 cc d'acide acétique et 8,2 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967). On a

porté le milieu au reflux pendant 3 heures. On a filtré le milieu à température ambiante et on a rincé le solide à l'éther diisopropylique. On a obtenu 8,7 g de produit brut. On en recristallise 5,2 g dans 140 cc d'éthanol absolu. On a obtenu 4,6 g de 5,7-diméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage
5 sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 80%).

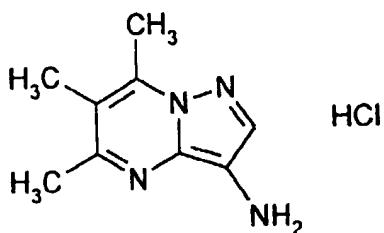
RMN 1H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,65 (s; 3H) ; 2,75 (s; 3H) ; 7,34 (s; 1H) ; 8,97
(s ; 1H) ;

10 b) Préparation du chlorhydrate de 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 50 cc d'éthanol, 5 cc d'eau, 1 g
15 de chlorure d'ammonium et 3,84 g de 5,7-diméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine. On a porté le milieu au reflux. On a retiré le chauffage et on a ajouté 5,2 g de zinc en poudre par petites portions de façon à maintenir le reflux. Après complète addition, on a chauffé encore 0,5 heure au reflux. On a filtré à chaud les boues zinciques. On a additionné un équivalent molaire d'acide
20 chlorhydrique 12N au filtrat. On a concentré au dixième du volume et filtré le produit qui a cristallisé. On l'a rincé à l'éther de pétrole. On a obtenu 3,4 g de chlorhydrate de 5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 85,6%).

25 RMN 1H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,55 (s ; 3H) ; 2,67 (s ; 3H) ; 7,03 (s ; 1H) ; 8,31
(s ; 1H) ; 10,70 (s élargi ; 3H)

EXEMPLE 3 : Synthèse du chlorhydrate de 5,6,7-triméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine



5

a) Préparation de la 5,6,7-triméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

Ce composé a été obtenu en suivant le protocole décrit à la première étape de l'exemple 2 et en remplaçant l'acétylacétone par 7,2 g de 3-méthyl pentanedione-2,4. On a obtenu 9,4 g de produit brut. On en a recristallisé 3,5 g dans 23 cc d'acide acétique. On a obtenu 3,1 g de 5,6,7-triméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 80%).

15 RMN 1H (DMSO d6; 200MHz) : 2,31 (s ; 3H) ; 2,62 (s ; 3H) ; 2,75 (s ; 3H) ; 8,89
(s ; 1H)

b) Préparation du chlorhydrate de 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

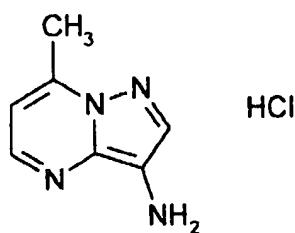
20 Dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 90 cc d'éthanol, 10 cc d'eau, 1,5 g de chlorure d'ammonium et 6,18 g de 5,6,7-triméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine obtenue ci-dessus à l'étape précédente. On a porté le milieu au reflux. On a retiré le chauffage et ajouté 7,8 g de zinc en poudre par petites portions de façon à maintenir le reflux. Après complèt addition, on a chauffé pendant 1 heure au reflux. On a filtré à chaud les boues zinciques. On a

concentré au dixième du volume et filtré le produit qui a cristallisé. On l'a rincé à l'éther de pétrole. On a obtenu 4,9 g de chlorhydrate de 5,6,7-triméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 82%).

5

RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 2,27 (s ; 3H) ; 2,55 (s ; 3H) ; 2,70 (s ; 3H) ; 8,22 (s ; 1H) ; 10,61 (s élargi ; 3H)

10 **EXEMPLE 4 : Synthèse du chlorhydrate de 7-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine**



15 **a) Préparation de la 7-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine**

Ce composé a été obtenu en suivant le protocole décrit à la première étape de l'exemple 2. Toutes les quantités ont été multipliées par quatre et l'acétylacétone a été remplacé par 1,1 équivalent molaire d'acétylacetaldehyde diméthylacétal. En fin de réaction, on a concentré la solution verte et on l'a versée sur de la glace. On a filtré le solide verdâtre qui a précipité, rincé à l'éther diisopropylique et à l'éther de pétrole. On a obtenu 26 g de 7-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine brut après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique à 40°C (Rendement = 73%).

20

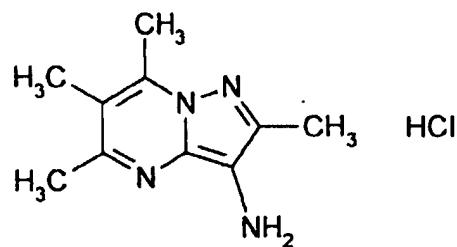
RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 2,82 (s ; 3H) ; 7,46 (d ; J = 4,5 Hz ; 1H) ; 8,90 (d ; J = 4,5 Hz ; 1H) ; 9,09 (s ; 1H)

b) Préparation du chlorhydrate de 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

Dans un hydrogénéateur de 1 litre, on a introduit 19,3 g de 7-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, 500 cc de méthanol et 2,2 g de palladium sur charbon à 5% humide à 50%. On a chauffé le milieu vers 60°C et introduit 7,7 bars d'hydrogène. Après complète réduction, on a refroidi le réacteur et on a filtré le catalyseur. On a fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers le filtrat et filtré le chlorhydrate qui a précipité. On a obtenu 14,6 g de chlorhydrate de 7-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 72%).

RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 2,75 (s ; 3H) ; 7,17 (d ; J = 3,4 Hz ; 1H) ; 8,40 (s ; 1H) ; 8,75 (d ; J = 4,2 Hz ; 1H) ; 10,77 (s élargi ; 3H)

15

EXAMPLE 5 : Synthèse du chlorhydrate de 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

20

a) Préparation de la 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 12,6 g de 3-méthyl-2,4-pentanedione, 30 cc d'acide acétique et 9,6 g d 3-amino-5-méthyl-pyrazole. On a porté le milieu au reflux pendant 1 heure. On a évaporé l'acide

acétique et on repris le produit dans 50 cc d'éther de pétrole. On a filtré le solide et on l'a rincé à l'éther de pétrole. On a obtenu 15 g de 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 85,7%).

5

RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 2,06 (s ; 3H) ; 2,25 (s ; 3H) ; 2,31 (s ; 3H) ; 2,50 (s ; 3H) ; 6,13 (s ; 1H)

b) Préparation de la 2,5,6,7-tetraméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

10

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition et d'un thermomètre, on a introduit 50 cc d'acide sulfurique à 98% dans lesquels on a solubilisé 12,25 g de 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine obtenue ci-dessus à l'étape précédente. On 15 a additionné goutte à goutte vers 0°C 4,4 g d'acide nitrique à 100% dilués dans 2,5 cc d'acide sulfurique à 98%. En fin d'addition, on a maintenu l'agitation à 0°C pendant 1 heure, puis versé le milieu sur 200 g de glace. On a amené le pH à 8 à l'aide d'ammoniaque à 20%. On a filtré le précipité. On l'a lavé à l'eau et rincé à l'éthanol et à l'éther diisopropyle. On a obtenu 11 g de 2,5,6,7-tetraméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur 20 anhydride phosphorique (Rendement = 71,4%).

RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 2,33 (s; 3H) ; 2,63 (s; 3H) ; 2,67 (s; 3H) ; 2,75 (s; 3H)

25

c) Préparation du chlorhydrate de 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 2,2 g de 2,5,6,7-tetraméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, 40 cc d'éthanol et 1 g de chlorure 30

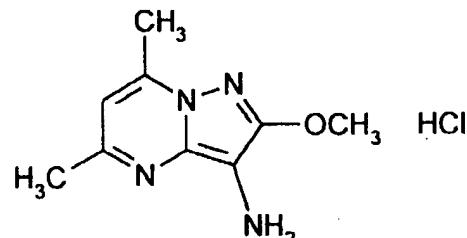
d'ammonium. On a porté le milieu au reflux et additionné 2,5 g de zinc en poudre par petites portions de façon à maintenir le reflux. Après 0,5 heure de reflux, on a filtré les boues zinciques. Le filtrat a été concentré jusqu'à cristallisation. On a filtré les cristaux. On a obtenu 2 g de chlorhydrate de 5 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 88,2%).

RMN ^1H (DMSO d6 ; 200MHz) : 2,24 (s ; 3H) ; 2,35 (s ; 3H) ; 2,49 (s ; 3H) ; 2,62 (s ; 3H) ; 6,34 (s élargi ; 3H)

10

EXEMPLE 6 : Synthèse du chlorhydrate de 2-méthoxy-5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

15



a) Préparation du 5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-2-ol

Dans un tricol de 500 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une 20 agitation magnétique, on a introduit 17,83 g de 3-amino-5-hydroxypyrazole et 200 cc d'acide acétique. On a chauffé jusqu'à 60°C pour obtenir une solution homogène. On a ajouté goutte à goutte 18 g d'acétylacétone et porté au reflux pendant 45 minutes (solution jaune-orange). On a laissé revenir le mélange à température ambiante. On a filtré le produit qui a cristallisé. On l'a lavé avec de 25 l'éther diisopropylique. On a obtenu 26 g de 5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-2-ol après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 88,6%).

RMN ^1H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,38(s; 3H) ; 2,52(s; 3H) ; 5,70 (s; 1H) ; 6,60
(s; 1H) ; 10,79 (s; 1H)

5 b) Préparation de la 2-méthoxy-5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

Dans un tricol de 500 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un barreau magnétique, on a introduit 14,8 g de 5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-2-ol et 150 cc de dioxane. On a introduit à température ambiante 10 20,4 g d'hydroxyde de potassium à 85% par petites portions. On a chauffé le mélange jusqu'à 60-70°C puis additionné goutte à goutte 17,2 g de diméthylsulfate. On a porté au reflux pendant 3,5 heures. On a laissé revenir à température ambiante puis filtré l'insoluble. On a évaporé le solvant. Le brut réactionnel a été purifié par filtration sur gel de silice (AcOEt). On a obtenu 9 g 15 de 2-méthoxy-5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine sous forme de cristaux blancs après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 56%).

20 RMN ^1H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,47(s; 3H) ; 2,61(s; 3H) ; 3,97 (s; 3H) ; 6,00
(s; 1H) ; 6,77 (s; 1H)

c) Préparation de la 2-méthoxy-5,7-diméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

Dans un tricol de 100 ml équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition, d'un 25 thermomètre et d'un barreau magnétique, on a introduit 22 g d'acide sulfurique à 98%. On a additionné par petites portions 6 g de 5,7-diméthyl-2-méthoxy-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine entre 10°C et 20°C pendant 1,5 heure. Le mélange sulfonitrique préalablement préparé à 10°C (2,13 g d'acide nitrique à 100% et 1,6 g d'acide sulfurique à 98%) a été additionné goutte à goutte en maintenant 30 la température en dessous de 20°C. On a laissé le mélange sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le milieu réactionnel a ensuite été

versé lentement sur 20 g de glace. On a filtré le solide vert qui a précipité et on l'a repris plusieurs fois à chaud avec de l'éthanol. On a obtenu 7,2 g de sulfate de 2-méthoxy-5,7-diméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 66.4 %).

5

RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 2,61(s; 3H) ; 2,70(s; 3H) ; 4,16 (s; 3H) ; 7,20 (s; 1H) ; 8,62 (s élargi; 2H)

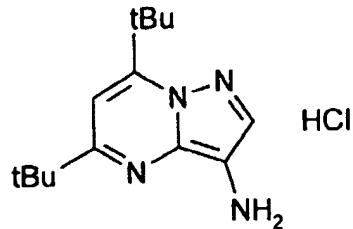
d) Préparation de la 2-méthoxy-5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un barreau magnétique, on a introduit 3 g de sulfate de 5,7-diméthyl-2-méthoxy-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, 40 cc d'éthanol, 5 cc d'eau et 15 0,72 g de chlorure d'ammonium. On a porté le mélange au reflux et additionné 3,5 g de zinc en poudre par petites portions. Après addition, on a maintenu le reflux pendant 1,5 heure. On a filtré les boues zinciques et évaporé le filtrat. On a obtenu 2,1 g de chlorhydrate de 2-méthoxy-5,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique.

20

RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 2,27 (s; 3H) ; 2,39 (s; 3H) ; 3,45 (s élargi; 3H) ; 3,86 (s; 3H) ; 6,33 (s; 1H)

25 EXAMPLE 7 : Synthèse du chlorhydrate de 5,7-di-tert-butyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine



a) Préparation de la 5,7-di-tert-butyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

Dans un tricol de 500 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un barreau magnétique, on a introduit 36,85 g de 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione, 200 cc d'acide acétique et 32,91 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem.,707, 141, 1967). On a porté le mélange à reflux pendant 8,5 heures. La solution a été versée à chaud sur de la glace. On a filtré le solide jaune qui a précipité. On l'a recristallisé dans un mélange acide acétique/eau. On a obtenu 25,4 g de 5,7-di-tert-butyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique. (Rendement = 46%).

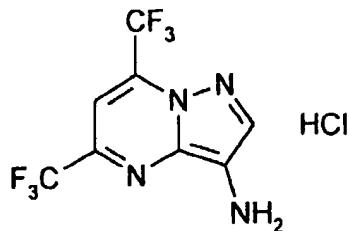
RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 1,40 (s; 9H) ; 1,57 (s; 9H) ; 7,26 (s; 1H) ; 8,98
15 (s; 1H) ;

b) Préparation du chlorhydrate de 5,7-di-tert-butyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

Dans un hydrogénéateur de 1 litre, on a introduit 8 g de 5,7-di-tert-butyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, 350 cc d'éthanol et 2 g de palladium sur charbon à 5% contenant 50% d'eau. On a porté le milieu à 65°C et introduit une pression de 10,6 bars d'hydrogène. Après 1,5 heure, on a filtré le catalyseur sur de l'éthanol chlorhydrique 5M. On a traité ce filtrat avec du noir végétal. Après filtration du noir de charbon et évaporation de l'éthanol, on a obtenu 4,5 g de chlorhydrate de 5,7-di-tert-butyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique. (Rendement = 54,9%)

RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 1,40 (s; 9H) ; 1,58 (s; 9H) ; 7,02 (s; 1H) ; 8,35
30 (s; 1H) ; 10,55 (s élargi; 3H)

EXAMPLE 8 : Synthèse du chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine



5

a) Préparation de la 5,7-di-trifluorométhyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

Dans un triclo de 500 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un barreau magnétique, on a introduit 31,2 g de 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-
10 2,4-pentanedione, 125 cc d'acide acétique et 24,7 g de chlorhydrate de 4-nitro-
2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs
Ann.Chem., 707, 141, 1967). On a porté le mélange au reflux pendant
8,5 heures. La solution a été versée à chaud sur de la glace. On a filtré le
solide jaune qui a précipité. On l'a lavé à l'éther de pétrole. On a obtenu 31,9 g
15 de 5,7-di-trifluorométhyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous
vide et sur anhydride phosphorique. (Rendement = 71%).

RMN ^1H (DMSO d6; 200MHz) : 8,67 (s; 1H) ; 9,54 (s; 1H) ;

20 b) Préparation du chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

Dans un hydrogénéateur de 250 cc, on a introduit 3 g de 5,7-di-trifluorométhyl-
3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, 100 cc d'éthanol et 0,4 g de palladium sur
25 charbon à 5% contenant 50% d'eau. On a introduit une pression de 4,2 bars
d'hydrogène. Après 1 heure et 40 minutes, on a filtré le catalyseur sur de
l'éthanol chlorhydrique 5M. On a évaporé l'éthanol, et obtenu 2 g de

chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine brut.
On en a recristallisé 1,6 g dans 7 cc d'éthanol chlorhydrique. On a obtenu 1 g
de chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine
après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique. (Rendement =
5 32,6%).

RMN ¹H (DMSO d6; 200MHz) : 8,23 (s; 1H) ; 8,72 (s; 1H) ; 9,54 (s élargi; 3H)

EXEMPLES D'APPLICATIONEXEMPLES 1 à 4 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2	3	4
Chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	0,51	-	-	-
Chlorhydrate de 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	0,68	-	-
Chlorhydrate de 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	0,60	-
Chlorhydrate de 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	-	0,64
2-méthyl-5-aminophénol (couleur)	0,37	0,37	0,37	0,37
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

10 (*) Support de teinture commun n°1 :

- Alcool éthylique à 96°	18	g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
15 - Ammoniaque à 20%	10,0	g
- Eau déminéralisée qs	100	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 5 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Orangé cuivré
2	Orangé cuivré
3	Jaune orangé très léger
4	Jaune orangé léger

10

EXEMPLES 5 à 7 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes
15 (teneurs en grammes) :

20

COMPOSITION	5	6	7
Chlorhydrate de 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	0,55	-	-
Chlorhydrate de 5,7-di-tert-butyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	0,85	-
Chlorhydrate de 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	0,69
2-méthyl-5-aminophénol (couleur)	0,37	0,37	0,37
Support de teinture commun n°2	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

(**) Support de teinture commun n°2 :

5	- Alcool éthylique à 96°	20	g
	- Métabisulfite de sodium	0,23	g
	- Agent séquestrant	q.s.	
	- Ammoniaque à 20%	10,0	g
10	- Eau déminéralisée qs	100	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

15 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

20 Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
5	Cuivré
6	Jaune
7	Doré cuivré

EXEMPLE 8 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

5

On a préparé la composition tinctoriale suivante :

- Chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	0,92	g
10 - 2-méthyl 5-aminophénol (Couleur)	0,37	g
- Alcool benzylique	2	g
- Polyéthylèneglycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène	3	g
- Ethanol à 96°	18	g
15 - Alkyl (C ₈ -C ₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la Société SEPPIC	6	g
- Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10	g
- Métabisulfite de sodium	0,23	g
20 - Agent séquestrant	q.s.	
- Eau déminéralisée q.s.p.	100	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids la composition ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

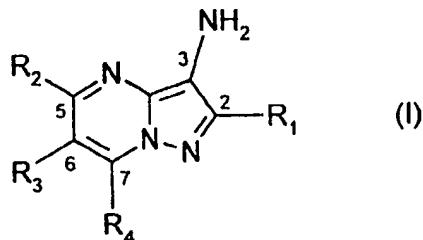
5

Les mèches de cheveux ont été teintes dans une nuance cuivré rouge.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, 5 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) suivante à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base :

10



dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, 15 un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, trifluoroalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, aryle, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, ou di-[hydroxyalkyl(C₁-C₄)]-aminoalkyle en C₁-C₄.

20

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les 3-amino de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) sont choisies parmi :
 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
 - la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
 25 - la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
 - la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
 - la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

- la 7-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 5 - la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-tert-butyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-chloro 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 10 - la 7-méthyl 2-tert-butyl 5-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les 3-amino de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) sont choisies parmi :

- 15 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 20 - la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs 10 mélanges.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

15 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

20 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 25 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition.

10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,

10 caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylenediamines, les bis-phénylalkylenediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et des bases hétérocycliques différentes des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (II).

15 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates, et que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

16. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, pendant un temps suffisant pour 5 développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant, éventuellement en présence de catalyseurs d'oxydation.

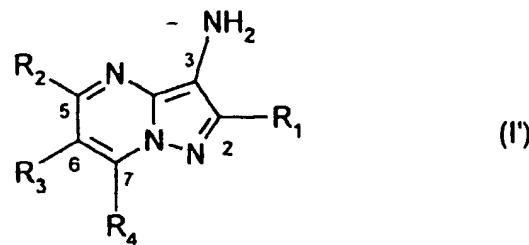
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est 10 ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé par le fait que 15 l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels et les enzymes.

19. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition 20 tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

20. 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I') suivante, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base :

25



dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, trifluoroalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, aryle, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,
- 5 alcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, ou di-[hydroxyalkyl(C₁-C₄)]-aminoalkyle en C₁-C₄ ;

à l'exception des composés suivants :

- 10 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-chloro 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-tert-butyl 5-trifluorométhyl 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 15 et de leurs sels d'addition avec un acide.

21. Composés selon la revendication 20 choisis dans le groupe constitué par :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 20 - la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy -5-methyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 25 - la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-tert-butyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2771631
N° d'enregistrement
national

FA 550382
FR 9715244

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée	
X	EP 0 433 854 A (BOEHRINGER MANNHEIM) 26 juin 1991 * revendications 14,16; exemples 2,5,12 * ---	20	
X	DE 22 57 547 A (INTERNATIONAL CHEMICAL & NUCLEAR CORP.) 14 juin 1973 * page 8; revendication 1; exemple 23 * ---	20	
X	EP 0 433 855 A (BOEHRINGER MANNHEIM) 26 juin 1991 * page 45, ligne 50 - ligne 52 * * page 43, ligne 1 - ligne 5 * ---	20	
A	DE 29 20 537 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 29 novembre 1979 * revendication 1 *---	1	
D,A	DE 40 29 324 A (HENKEL) 19 mars 1992 * revendications 1,2 * ---	1	
D,A	DE 41 33 957 A (WELLA) 15 avril 1993 * revendications 1,7 * -----	1.20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07D A61K

2

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
4 août 1998	VOYIAZOGLOU D.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgarion non-écrite P : document intermédiaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant